



## AUSLEGESCHRIFT 1 150 768

F 30302 IV c/22a

ANMELDETAG: 15. JANUAR 1960

BEKANNTMACHUNG

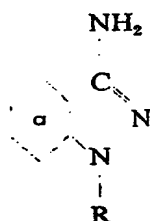
DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 27. JUNI 1963

1

Es wurde gefunden, daß man zu neuen, wertvollen, metallhaltigen, wasserunlöslichen Azofarbstoffen gelangt, wenn man die Diazoniumverbindungen aus Aminen der allgemeinen Formel



worin R einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Aralkylrest bedeutet und der Benzolkern  $\alpha$  Substituenten enthalten kann, mit Azokomponenten, die in Nachbarstellung zu einer Oxygruppe kuppeln, in Substanz, auf der Faser oder auf einem anderen Substrat vereinigt, wobei man die Komponenten so wählt, daß sie keine wasserlöslichmachenden Gruppen, wie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen, enthalten, und die so erhaltenen Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln behandelt.

Als Diazokomponenten kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in 1-Stellung durch Alkyl- oder Aralkylreste substituierte 3-Aminoindazole der oben angegebenen Formel in Betracht, insbesondere solche Verbindungen, die im Benzolkern  $\alpha$  nicht wasserlöslichmachende Substituenten, beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acylamino-, Arylamino-, Trifluormethyl-, gegebenenfalls substituierte Carbonsäureamid-, Acyl-, Nitro-, Alkylsulfon-, Arylsulfon- oder gegebenenfalls substituierte Sulfonsäureamidgruppen enthalten. Diese Verbindungen sind nach bekannten Verfahren erhältlich, beispielsweise durch Umsetzung von 2-Halogenbenzonitrilen mit Monoalkyl- oder Monoaralkylhydrazinen oder durch Alkylierung bzw. Aralkylierung von 3-Aminoindazol und seinen im Benzolkern  $\alpha$  substituierten Derivaten, gegebenenfalls unter vorübergehendem Schutz der Aminogruppe.

Als Azokomponenten finden solche Verbindungen Verwendung, die in Nachbarstellung zu einer Oxygruppe kuppeln, insbesondere Arylamide von aromatischen oder heterocyclischen o-Oxycarbonsäuren oder von Acylessigsäuren sowie andere aromatische oder heterocyclische Oxyverbindungen und Verbindungen, die eine enolisierbare oder enolisierte Ketomethylen-Gruppe enthalten, die sich in einem heterocyclischen Ring befindet.

Derartige Verbindungen sind beispielsweise Arylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure oder deren in

## Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen, wasserunlöslichen Azofarbstoffen

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,  
und Dr. Werner Kirst, Offenbach/M.,  
sind als Erfinder genannt worden

2

6-Stellung substituierte Derivate, der 2-Oxyanthracen-3-carbonsäure, der Kresotinsäuren, der Halogensalicylsäuren, der 4-Oxydiphenyl-3-carbonsäure, der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure, der 5-Oxy-1,2,1',2'-benzocarbazol-4-carbonsäure, der 3-Oxydiphenylenoxyd-2-carbonsäure, der 3-Oxydiphenylsulfid-2-carbonsäure, der Acetessigsäure, der Benzoylessigsäure oder der Terephthaloylbisessigsäure, in p-Stellung substituierte Oxybenzole, z. B. 4-Chlor-1-oxybenzol, 4-Methyl-1-oxybenzol, 4-Isopropyl-1-oxybenzol, 4-tert. Butyl-1-oxybenzol, 4-Acylamino-1-oxybenzole oder 3-Amino-4-methyl-1-oxybenzol, Polyoxybenzole, z. B. 1,3-Dioxybenzol, 1,3,5-Trioxybenzol, 2,4-Dioxybenzophenon oder 1,4-Di-(2',4'-dioxybenzoyl)-benzol, Oxynaphthaline, z. B. 2-Oxynaphthalin, 6-Brom-2-oxynaphthalin, 6-Methoxy-2-oxynaphthalin, 7-Methoxy-2-oxynaphthalin, 1-Acylamino-7-oxynaphthaline, 5-Chlor-1-oxynaphthalin, 4-Chlor-1-oxynaphthalin, 5,8-Dichlor-1-oxynaphthalin, 1-Acylamino-7-oxynaphthaline, 7-Benzoylamino-2-oxynaphthalin, 1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäureamid, 1-Oxy-4-methoxynaphthalin, 1-Oxy-4-benzoylnaphthalin, 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäuremethylester, 2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure-arylamide, 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäureamide oder 2-Oxynaphthalin-6-alkylsulfone, Dioxynaphthaline, z. B. 1,3-, 2,6- oder 2,7-Dioxynaphthalin, Pyrazolone, z. B. 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamide, 1-Phe-

nyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(Naphthyl-2')-3-methyl-5-pyrazolon oder Barbitursäurederivate.

Die Diazotierung der erfindungsgemäß verwendeten Amine läßt sich leicht in mincralsaurer Lösung in bekannter Weise durchführen. Die so erhältlichen Diazolösungen sind sehr beständig.

Die Kupplung der Diazoniumverbindungen mit den Azokomponenten erfolgt in bekannter Weise. Da die Diazoniumverbindungen der verwendeten Amine eine hohe Kupplungsenergie besitzen, verläuft die Kupplung, vorzugsweise in schwach saurem Medium, rasch und vollständig.

Die Behandlung der verfahrensgemäß erhältlichen wasserunlöslichen Azofarbstoffe mit den metallabgebenden Mitteln erfolgt in Substanz, auf der Faser oder im Färbebad. Bei der Herstellung der Farbstoffe auf der Faser verfährt man so, daß man die Metallisierung durch Zugabe der metallabgebenden Verbindungen zum Entwicklungsbad vornimmt oder bereits dem Grundierungsbad zugibt. Die Behandlung der Farbstoffe mit den metallabgebenden Mitteln nach der Kupplung erfolgt in einem zweiten Bad, das neutral, schwach alkalisch oder schwach sauer gehalten ist und das gegebenenfalls Dispergier- und Waschmittel, wie beispielsweise Fettalkoholpolyglykoläther, Alkylphenolpolyglykoläther, Alkylphenolphosphatpolyglykoläther, Fettsäurepolyglykolester oder Fettsäureamidpolyglykoläther, enthält.

Als metallabgebende Mittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eisen-, chrom-, vanadium-, cadmium-, zink-, blei-, insbesondere jedoch kupfer-, kobalt-, nickel- oder manganabgebende Verbindungen in Betracht, die in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, beispielsweise als Chloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Formiate oder Acetate, oder als Komplexverbindungen, insbesondere mit Oxyalkylaminen, beispielsweise Diäthanolamin, Triäthanolamin oder N-Methyläthanolamin, oder mit Amino-carbonsäuren, z. B. Aminoessigsäure oder Nitrilotriessigsäure, oder mit aliphatischen Oxycarbonsäuren, z. B. Zitronensäure, Weinsäure, Gluconsäure oder Glykolsäure, oder mit Alkaliphosphaten, z. B. Alkalipyrophosphaten oder Alkalipolyphosphaten, zur Anwendung gelangen können.

Auf pflanzlichen Fasern, einschließlich solcher aus regenerierter Cellulose, erhält man nach den bekannten Färbe- und Druckverfahren Farbstoffe, die sich neben guten Allgemeinechtheiten insbesondere durch sehr gute Lichtechtheiten auszeichnen.

Die neuen Farbstoffe können auch auf tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, sowie auf synthetischen Fasern, wie Polyamid-, Acetylcellulose- oder Polyvinylalkoholfasern, nach den bei diesen Fasern üblichen Färbeverfahren hergestellt werden, wobei ebenfalls wertvolle Färbungen von guten Echtheitseigenschaften erhalten werden.

Die Farbstoffe lassen sich auch in Substanz herstellen und durch Behandeln mit den metallabgebenden Mitteln in die Metallkomplexverbindungen überführen. Die Metallisierung kann sowohl in wäßriger Suspension als auch in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkohol, Aceton oder Dimethylformamid, erfolgen, wobei die Gegenwart geringer Mengen Pyridin in vielen Fällen die Komplexbildung beschleunigt. Die so erhältlichen Metallkomplexverbindungen sind meistens sehr farbstark und eignen sich

zur Herstellung von Farblacken oder Anstrichmassen sowie zum Färben von tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, von synthetischen Fasern, wie Polyamid-, Polyurethan-, Acetylcellulose- oder Polyesterfasern, sowie zum Färben von hochmolekularen organischen plastischen Massen.

Gegenüber dem aus der Auslegeschrift 1 067 950, Beispiel 1, bekannten kobalthaltigen Azofarbstoff aus diazotisiertem 7-Amino-4-chlorindazol und 1,3-Dioxybenzol zeichnen sich die verfahrensgemäß erhältlichen Farbstoffe analoger Zusammensetzung durch eine wesentlich bessere Wasserechtheit der Baumwollfärbungen aus.

#### Beispiel 1

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1:20 45 Minuten bei 35°C in dem nachstehenden Bade behandelt:

1,5 g 2,3-Oxynaphthoylaminobenzol werden in 3 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 0,75 ccm Natronlauge von 38° Bé, 1,5 ccm Formaldehydlösung (30%/ig) und 1,5 ccm Wasser gelöst und mit 45°C warmem Wasser, 5 ccm eines Netzmittels vom Typ der Ölsulfonate, 4 g calcinierter Soda und 30 g Kochsalz auf 1 l eingestellt.

Dann wird abgequetscht und 30 Minuten in dem nachstehenden Bad behandelt:

0,69 g 3-Amino-1-äthyl-5-nitroindazol werden in 0,5 ccm eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Octadecylalkohol und in 0,835 ccm Salzsäure von 20° Bé gelöst. Dann wird mit 5 ccm kaltem Wasser und 1,83 ccm Salzsäure von 20° Bé verdünnt und in der Kälte mit 0,26 g gelöstem Natriumnitrit diazotiert. Anschließend gibt man 8 g Natriumacetat zu und stellt mit kaltem Wasser auf 1 l ein. Anschließend fügt man 1 g Nickelsulfat, gelöst in wenig Wasser, zu, wärmt auf 90 bis 95°C und behandelt etwa 30 Minuten bei dieser Temperatur. Dann säuert man ab, spült, seift kochend und trocknet.

Man erhält eine Blaufärbung von sehr guter Lichtechtheit.

#### Beispiel 2

Ein Baumwollgewebe wird auf dem Foulard mit nachstehender Lösung geklotzt und getrocknet:

14,4 g 2-Oxynaphthalin werden mit 30 g eines Netzmittels vom Typ der Ölsulfonate und 10 ccm Natronlauge von 38° Bé angeteigt und mit kochendem Wasser, das im Liter 3 g Tragantverdickung enthält, gelöst und auf 1 l eingestellt.

Der getrocknete Stoff wird 15 bis 20 Minuten bei 20°C und dann nach langsamem Erwärmen auf 95°C 20 bis 30 Minuten bei 90 bis 95°C in dem nachfolgend beschriebenen Entwicklungsbad in langer Flotte entwickelt. Anschließend wird mit 3 ccm Salzsäure von 20° Bé im Liter Wasser gespült und 15 Minuten bei 60°C mit 2 g Seife im Liter Wasser geseift, gespült und getrocknet.

#### Entwicklungsbad

1,8 g 3-Amino-1-methyl-6-chlorindazol in Form einer in der üblichen Weise hergestellten Diazoniumverbindung werden in 1 l Wasser gelöst, das 2 g eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Octadecylalkohol, 1 ccm Essigsäure (50%/ig), 7 g Natriumacetat und 1,25 g Kupfersulfat enthält.

Man erhält eine Korinthfärbung.

## Beispiel 3

18,2 Gewichtsteile 3-Amino-6-chlor-1-methylindazol werden unter Zusatz von 50 Volumteilen Salzsäure von 20° Bé in 500 Volumteilen Wasser gelöst. Dann wird durch Zugabe von 6,9 Gewichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, bei Zimmertemperatur diazotiert. Die durch Filtration geklärte Diazolösung läßt man zu einer Lösung von 22,3 Gewichtsteilen 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäureamid in 250 Volumteilen Äthylalkohol einlaufen und vervollständigt die einsetzende Kupplung durch langsames Zutropfen von etwa 37 Volumteilen Natronlauge von 38° Bé bis zum Neutralpunkt.

Der gelbrote, wasserunlösliche Monoazofarbstoff wird abfiltriert und gewaschen. Zur Überführung in die Nickelkomplexverbindung wird der feuchte Filterkuchen in 700 Volumteilen Aceton angeschlämmt, mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 17,7 Gewichtsteilen Nickelacetat und 20 Gewichtsteilen Eisessig versetzt und anschließend 2 Stunden unter

Rühren zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser auf 2000 Volumteile verdünnt, der wasserunlösliche Metallkomplexfarbstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der so erhältliche Farbstoff stellt ein dunkelviolettes Pulver dar.

1 g des Farbstoffes wird in 0,5 ccm Natronlauge (32,5%ig), 3 ccm eines Netzmittels vom Typ der Ölsulfonate und 30 ccm Wasser gelöst und in 1 l weiches Wasser von 60° eingerührt. Anschließend wird mit 0,7 ccm Essigsäure 1 : 10 neutralisiert. In dem so hergestellten Färbebad wird gewaschenes Polyamidgarn gefärbt, indem man das Färbegut einbringt, allmählich auf 90° C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur behandelt. Anschließend wird mit Wasser warm und kalt gespült und getrocknet.

Man erhält eine klare Violettfärbung.

Die nachstehende Tabelle enthält noch eine Anzahl von weiteren erfindungsgemäß verwendbaren Komponenten sowie die Farbtöne der daraus auf der Faser erhältlichen Azofarbstoffe.

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton			
		Kupferkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex	Mangankomplex
3-Amino-6-chlor-1-methylindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	—	gedecktes Violett	violettstichiges Dunkelblau	—
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	—	trübes Violett	violettstichiges Dunkelblau	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	—	gedecktes Violett	violettstichiges Dunkelblau	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	—	gedecktes Violett	trübes Rotviolett	—
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	—	gedecktes blau-stichiges Violett	Königsblau	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	—	gedecktes Violett	violettstichiges Dunkelblau	—
3-Amino-6-nitro-1-methylindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	trübes Granat	—	gedecktes Dunkelblau	—
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Marineblau	violettstichiges Dunkelblau	gedecktes rotstichiges Dunkelblau	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	Marineblau	—	gedecktes rotstichiges Dunkelblau	—

(Fortsetzung)

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton			
		Kupferkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex	Mangankomplex
3-Amino-6-nitro-1-methylindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	trübes Bordo	—	gedecktes rotstichiges Dunkelblau	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-5-chlorbenzol	Braunrot	—	violettstichiges Dunkelblau	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	Braunrot	—	rotstichiges Dunkelblau	—
3-Amino-6-chlor-1-benzylindazol	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Violettblau	Dunkelviolett	rotstichiges Dunkelblau	Dunkelviolett
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	Dunkelviolett	blaustichiges Purpur	Violettblau	rotstichiges Dunkelviolett
3-Amino-5-nitro-1-äthylindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	Rotbraun	blaustichiges Dunkelviolett	Dunkelviolett	Ziegelrot
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	Dunkelrotviolett	rotstichiges Dunkelviolett	Dunkelblauviolett	Bordorot
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	violettstichiges Bordo	rotstichiges Dunkelviolett	Granat	blaustichiges Rot
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	violettstichiges Bordo	rotstichiges Dunkelviolett	Dunkelblau	Dunkelviolett
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	Dunkelrotbraun	rotstichiges Dunkelviolett	Dunkelviolett	Ziegelrot
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	Dunkelgrün	—	—	—
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	Dunkelrotviolett	blaustichiges Dunkelviolett	Dunkelblau	Bordorot
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzocarbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	rotstichiges Dunkelgrau	Dunkelgrau	Dunkelgrau	Dunkelgrau
3-Amino-1-äthyl-5-benzoylaminoindazol	2,3-Oxynaphthoylamino-benzol	violettstichiges Dunkelblau	dunkles blau-stichiges Violett	Violettblau	Rotviolett

(Fortsetzung)

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton			
		Kupferkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex	Mangankomplex
3-Amino-1-äthyl-5-benzoylamino-indazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol	Dunkelblauviolett	dunkles blauschichtiges Violett	Violettblau	Dunkelviolett
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	Dunkelblau	dunkles blauschichtiges Violett	rotstichiges Dunkelviolett	blauschichtiges Bordo
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	rotstichiges Dunkelblau	dunkles blauschichtiges Violett	rotstichiges Dunkelviolett	blauschichtiges Bordo
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Dunkelblau	dunkles blauschichtiges Violett	blauschichtiges Dunkelviolett	Dunkelviolett
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	Dunkelblau	Violettblau	rotstichiges Dunkelblau	rotstichiges Dunkelviolett
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	Dunkelblau	dunkelblauschichtiges Violett	rotstichiges Dunkelviolett	rotstichiges Dunkelviolett
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Dunkelblauviolett	dunkles rotstichiges Violett	blauschichtiges Dunkelviolett	rotstichiges Dunkelviolett
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-5-chlorbenzol	Dunkelblau	dunkles blauschichtiges Violett	blauschichtiges Dunkelviolett	blauschichtiges Dunkelviolett
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	rotstichiges Dunkelblau	dunkles rotstichiges Violett	blauschichtiges Dunkelviolett	Dunkelviolett
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	Grün	blauschichtiges Grün	Blaugrün	Blaugrün
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzocarbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	Dunkelgrau	Dunkelgrau	Dunkelgrau	Dunkelblaugrau
3-Amino-6-chlor-1-methylindazol	2-Oxynaphthalin	—	Korinth	Violett	—
desgl.	4-Chlor-1-oxynaphthalin	Schwarzbraun	Schwarzbraun	bräunliches Schwarz	—
desgl.	1,3-Dioxybenzol	Korinth	bräunliches Korinth	Korinth	—

Dioazokomponente	Azokomponente	Farbton		
		Kupferkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex
3-Amino-6-chlor-1-methylindazol	3-Oxydiphenylenoxyd	grünliches Schwarz	grünstichiges Schwarz	grünliches Schwarz
desgl.	1,4-Di-(2',4'-dioxybenzoyl)-benzol	bräunliches Korinth	blaustichiges Dunkelbraun	blaustichiges Rotbraun

309 618/243

(Fortsetzung)

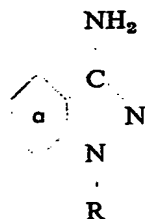
Diazokomponente	Azokomponente	Farbton		
		Kupferkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex
3-Amino-6-chlor-1-methylindazol	4-Methyl-1-oxybenzol	grünliches Blaugrau	bräunliches Blaugrau	grünliches Blaugrau
	2,6-Dioxynaphthalin	bräunliches Schwarz	Dunkelbraun	bräunliches Schwarz
	3-Oxydiphenylamin	Korinth	Korinth	bräunliches Korinth
	2-Oxycarbazol	Korinth	rötliches Blauschwarz	rötliches Blauschwarz
	2,4-Dioxybenzophenon	rötliches Blauschwarz	bräunliches Korinth	bräunliches Korinth
	3-Oxycarbazol	Korinth	Graubraun	Graubraun
3-Amino-1,6-dimethylindazol (F. = 108 bis 110° C)	4-Chlor-1-oxybenzol	Grauliv	Grauliv	stumpfes Grün
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	rotstichiges Marineblau	Korinth	rotstichiges Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	rotstichiges Marineblau	Korinth	violettstichiges Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	rotstichiges Marineblau	Korinth	rotstichiges Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	rotstichiges Marineblau	Korinth	violettstichiges Blau
	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	Marineblau	Korinth	mittleres Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	rotstichiges Marineblau	Korinth	rotstichiges Blau
	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	violettstichiges Marineblau	Korinth	violettstichiges Blau
	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	violettstichiges Blau	Korinth	Violettblau
	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	Blaugrün	Blaugrün	Blaugrün
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	—	—	rotstichiges Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	—	—	violettstichiges Blau
3-Amino-1-methylindazol (F. = 99 bis 100° C)	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol	—	—	rotstichiges Blau
	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	—	—	rotstichiges Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-chlorbenzol	—	—	rotstichiges Blau
	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	—	—	rotstichiges Blau
	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	—	—	violettstichiges Blau
	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methoxydiphenylenoxyd	—	—	violettstichiges Blau
	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	—	—	Violett
	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	—	—	blautstichiges Grün
	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzocarbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	—	—	rotstichiges Dunkelblaugrau

(Fortsetzung)

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton		
		Kupferkomplex	Kobaltkomplex	Nickelkomplex
3-Amino-1-methyl-6-methoxyindazol (F. = 173 bis 175°C)	2,3-Oxynaphthoylaminobenzol	stumpfes rotstichiges Marineblau	trübes Korinth	rotstichiges Marineblau
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- naphthalin	Korinth	rotstichiges Korinth	rotstichiges Marineblau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 4-chlorbenzol	rotstichiges Korinth	rotstichiges Korinth	stumpfes Marineblau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	rotstichiges Marineblau	rotstichiges Korinth	stumpfes Marineblau
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboyl- maino)-4-chlorbenzol	rotstichiges Marineblau	rotstichiges Korinth	rotstichiges Korinth
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo- carbazol-4'-carboylamino)- 4-methoxybenzol	Schwarz	Schwarz	Schwarz
desgl.	Terephthaloyl-bis-(1-acetyl- amino-2-methoxy-4-chlor- 5-methylbenzol)	Oliv	Oliv	Oliv
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methoxy-5-chlorbenzol	rotstichiges Marineblau	rotstichiges Korinth	rotstichiges Marineblau

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen, wasserunlöslichen Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoniumverbindungen aus Aminen der allgemeinen Formel



worin R einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Aralkylrest bedeutet und der Benzolkern  $\alpha$  Substituenten enthalten kann, mit Azokomponenten, die in Nachbarstellung zu einer Oxygruppe kuppeln, in Substanz, auf der Faser oder auf einem anderen Substrat vereinigt, wobei man die Komponenten so wählt, daß sie keine wasserlöslichmachenden Gruppen, wie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen, enthalten, und die so erhal-

30 tenen Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit den metallabgebenden Mitteln während der Kupplung vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit den metallabgebenden Mitteln nach der Kupplung in neutralem, schwach saurem oder schwach alkalischem Medium vornimmt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit den metallabgebenden Mitteln in Gegenwart von Dispergier- und Waschmitteln vornimmt.

45 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als metallabgebende Mittel Komplexverbindungen des Kobalts, Kupfers, Nickels oder Mangans mit Oxyalkylaminen, Aminosäuren oder aliphatischen Oxy-carbonsäuren verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentanmeldung C 11 156 IVc/22a (bekanntgemacht am 29. 10. 1959).

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist eine Färbetafel mit Erläuterung ausgelegt worden.